This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images, please do not report the images to the Image Problems Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/15564
C11D 3/22	A1	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Oktober 1991 (17.10.91)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/00628

(22) Internationales Anmeldedatum: 2. April 1991 (02.04.91)

(30) Prioritätsdaten:
P 40 11 487.2 9. April 1990 (09.04.90) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)* : GIESEN, Brigitte [DE/DE]; Böcklinstraße 2, D-4000 Düsseldorf (DE). HILL, Karlheinz [DE/DE]; Am Hasenbusch 1, D-4006 Erkrath (DE). SYLDATH, Andreas [DE/DE]; Am Nettchesfeld 25, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), SU, US.

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: TENSIDE MIXTURE FOR USE IN WASHING AND CLEANING AGENTS

(54) Bezeichnung: TENSIDMISCHUNG FÜR DIE VERWENDUNG IN WASCH- UND REINIGUNGSMITTELN

(57) Abstract

Polyglucoses with an average relative molecular mass of between 500 and 70,000, which themselves have no surface-active properties, when in combination with one or more tensides from the group of anionic and non-ionic tensides, intensify the washing and cleaning action of these tensides and/or make it possible to replace part of the tensides without reducing the washing and cleaning action. Preferred tenside mixtures may contain up to 50 % wt. polyglucoses in relation to the sum of tensides and polyglucoses.

(57) Zusammenfassung

Polyglucosen mit einer durchschnittlichen relativen Molekülmasse zwischen 500 und 70 000, die selber keine oberflächenaktiven Eigenschaften besitzen, verstärken in Verbindung mit einem oder mehreren Tensiden aus der Gruppe der anionischen und nichtionischen Tenside die Wasch- und Reinigungswirkung dieser Tenside und/oder vermögen, einen Teil der Tenside zu ersetzen, ohne daß die Wasch- und Reinigungswirkung vermindert wird. Bevorzugte Tensidmischungen können bis zu 50 Gew.-% Polyglucose, bezogen auf die Summe aus Tensiden und Polyglucose, enthalten.

BNSDOCID: <WO___9115564A1_I_>

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

BNSDOCID: <WO___9115564A1_I_>

"Tensidmischung für die Verwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln"

Die Erfindung betrifft Tensidmischungen und Wasch- und Reinigungsmittel mit einem Gehalt an Kohlenhydrat-Derivaten sowie ein Verfahren zur Herstellung der Mischungen und Mittel.

Die Wasch- und Reinigungsmittel bilden eine Gruppe von technischen Produkten, die ständig in großen Mengen produziert und verbraucht werden und dann auf diese Weise in die Abwässer gelangen. Nachdem große und schließlich erfolgreiche Anstrengungen unternommen worden sind, die Waschmittel-Phosphate durch andere, die Umwelt weniger belastende Buildersubstanzen zu ersetzen, und nachdem es außerdem gelungen ist, die biologische Abbaubarkeit der tensidischen Bestandteile in den Wasch- und Reinigungsmitteln stark zu verbessern, hat sich in neuerer Zeit die Waschmittel-Chemie verstärkt mit der Entwicklung von Wirkstoffen auf der Basis von nachwachsenden Rohstoffen beschäftigt. Neben den auf fettchemischer Basis herstellbaren Tensiden haben auch Substanzen auf Kohlenhydrat-Basis, insbesondere auf Basis Glucose und Stärke an Interesse gewonnen. Typische Vertreter sind die Fettsäure-Zuckerester und insbesondere die Fettalkylglucoside. Es hat in der Vergangenheit auch nicht an Versuchen gefehlt, Verbindungen auf reiner Kohlenhydrat-Basis als Bestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln zu verwenden, zumal die Rohstoffe Stärke, Saccharose und Glucose vom günstigen Preis her als industrielle Ausgangsmaterialien interessant erschienen.

BNSDOCID: <WO___9115564A1_I_>

So gehört heute die Verwendung von Mono-, Di- und/oder Polysacchariden als Bindemittel (US-Amerikanische Patentschrift 3 803 285, Deutsche Patentanmeldung 20 00 069), Haftmittel (Europäische Patentanmeldung 145 438), Verdickungsmittel (US-Amerikanische Patentschrift 4 435 300), Emulsionsstabilisatoren (Britische Patentschrift 2 148 926), und als Enzymstabilisatoren (US-Amerikanische Patentschrift 3 773 674) zum Stand der Technik.

In der Europäischen Patentanmeldung 300 070 wird eine schaumbildende Komponente für Feuerlöschschaummittel offenbart, die ein Alkylpolyglykosid in Kombination mit einem Polysaccharid, beispielsweise Stärke, Glykogen oder Cellulose, enthalten.

Weiterhin ist aus der Europäischen Patentanmeldung 215 637 bekannt, daß sprühgetrocknete Waschmittel, die nicht phosphathaltige Buildersubstanzen beinhalten, eine zufriedenstellende Dispergierbarkeit in Wasser zeigen, wenn Mono-, Di- oder Polysaccharide, deren Derivate oder wasserlösliche Stärkeabbauprodukte in Mengen von 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das sprühgetrocknete Produkt, als Strukturierungsmittel eingesetzt werden.

Die Europäische Patentanmeldung 74 264 beschreibt flüssige Haarwaschmittel, die außer Tensiden, die üblicherweise in Haarwaschmitteln eingesetzt werden, und Konditionierungsmitteln 10 bis 70 Gew.-% Mono-, Di- oder Polysaccharide als Stabilisatoren enthalten.

Die Deutsche Patentanmeldung 16 28 642 offenbart Klarspülmittel zur Geschirreinigung mit einem Gehalt an wasserlöslichen Stärkeabbauprodukten oder Zuckern, die sowohl Kalkablagerungen wie auch Korrosionserscheinungen verhindern und als Schauminhibitor wirken.

Aus der Französischen Patentanmeldung 1 576 613 sind Tensidkomponenten und diese enthaltende, schäumende Mittel bekannt, denen zur

BNSDOCID: <WO__9115564A1_I_>

Verbesserung der Schaumkraft Mono- und Di-Saccharide zugesetzt wurden.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, neue Wirkstoffkombinationen für die Verwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln bereitzustellen. Diese Kombinationen sollen neben herkömmlichen bekannten Tensiden einen weiteren Bestandteil enthalten, der aus nativen, also nachwachsenden Rohstoffen erhältlich ist.

Es wurde nun gefunden, daß bestimmte Kohlenhydrat-Derivate, die selber keine oberflächenaktiven Eigenschaften besitzen, in Verbindung mit an sich üblichen Tensiden deren Wasch- und Reinigungswirkung verstärken und/oder einen Teil der Tenside zu ersetzen vermögen, ohne daß die Wasch- und Reinigungswirkung vermindert wird.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform eine Tensidmischung, die ein oder mehrere Tenside aus der Gruppe der anionischen und nichtionischen Tenside sowie Polyglucose mit einer durchschnittlichen relativen Molekülmasse zwischen 500 und 70 000 enthält.

Gegenstand der Erfindung ist in einer weiteren Ausführungsform ein Wasch- und Reinigungsmittel, das eine Tensidmischung aus einem oder mehreren Tensiden aus der Gruppe der anionischen und nichtionischen Tenside und Polyglucose mit einer durchschnittlichen relativen Molekülmasse zwischen 500 und 70 000 enthält.

Bevorzugte Kohlenhydrat-Derivate sind Polyglucosen mit einer durchschnittlichen relativen Molekülmasse zwischen 800 und 50 000 Insbesondere sind Polyglucosen geeignet, die chemisch oder bakteriell durch Polymerisation von Glucose (Dextrane) erhältlich sind oder die Abbauprodukte der Stärke darstellen, wobei diese durch unvollständige Hydrolyse mit verdünnten Säuren oder alkalischen Lösungen, durch thermische Einwirkung oder durch enzymatischen

BNSDOCID: <WO__9115564A1_I_>

Abbau entstehen (Dextrine). Die erfindungsgemäßen Polyglucosen bestehen je nach ihrer Herstellungsart aus einem Gemisch von verschiedenen Polysacchariden, so daß die Angabe eines Molekulargewichts nur in Form eines durchschnittlichen Molekulargewichts erfolgen kann.

Die durch Polymerisation erhältlichen Dextrane und die durch Abbau von Stärke erhältlichen Dextrine unterscheiden sich bei der Zugrundelegung vergleichbarer Molekülmasse nicht wesentlich in ihrer Wirkung, so daß der Einsatz von Dextranen und Dextrinen gleichermaßen bevorzugt ist. Besonders vorteilhaft ist der Einsatz von Polyglucosen, die eine relative Molekülmasse zwischen 1 000 und 45 000 und insbesondere zwischen 1 500 und 40 000 aufweisen und die im wesentlichen in Wasser löslich sind. Dabei bedeutet "im wesentlichen in Wasser löslich", daß in einer 10-Gew.-%igen Lösung von Polyglucose in enthärtetem Wasser (0° d) nicht mehr als 10 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge der eingesetzten Polyglucose, als Bodensatz ungelöst zurück bleibt.

Die erfindungsgemäßen Tensidmischungen können vorzugsweise bis zu 50 Gew.-% Polyglucose, bezogen auf die Summe aus Tensiden und Polyglucose, enthalten. Insbesondere sind Tensidmischungen bevorzugt, die zwischen 1 und 20 Gew.-% und mit besonderem Vorteil zwischen 1 und 12 Gew.-% Polyglucose, bezogen auf die Summe aus Tensiden und Polyglucose, enthalten.

Die erfindungsgemäßen Tensidmischungen beinhalten weiterhin übliche anionische Tenside und/oder nichtionische Tenside. Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Tenside aus der Klasse der Sulfonate und Sulfate. Als Tenside vom Sulfonattyp kommen vorzugsweise C_9-C_{13}-Alkylbenzolsulfonate und Sulfonate auf fettchemischer Basis, wie die Ester von α-Sulfofettsäuren, wobei die Sulfogruppe in ihrer Salz-Form vorliegt (Monosalz), z. B. die α-sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren

BNSDOCID: <WO__9115564A1_I_>

in Betracht. Geeignet sind außerdem auch die biologisch gut abbaubaren Alkansulfonate, die aus C_{12}-C_{18}-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Die Sulfonatgruppe ist über die gesamte Kohlenstoffkette statistisch verteilt, wobei die sekundären Alkansulfonate überwiegen. Geeignete Tenside vom Sulfattyp sind beispielsweise die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs, daß heißt, aus Fettalkoholen, wie z. B. Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- oder Stearylalkohol, oder den C_{10}-C_{20}-Oxoalkoholen, sowie die Schwefelsäuremonoester sekundärer Alkohol dieser Kettenlänge, wobei die Schwefelsäuremonoester der primären Alkohole auf fettchemischer Basis bevorzugt sind. Ebenfalls bevorzugt sind die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 mol Ethylenoxid ethoxylierten Alkohole, wie lineare C_{12}-C_{18}-Fettalkohole oder 2-Methyl-verzweigte C_9-C_{11}-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid.

Die Sulfate und Sulfonate können einzeln oder im Gemisch vorliegen. Bevorzugte Tensidmischungen enthalten Alkylbenzolsulfonate und/oder Fettalkoholethersulfate, wobei durch den Einsatz von Mischungen aus Alkylbenzolsulfonat und Fettalkoholethersulfat in einem Gewichtsverhältnis zwischen 1 : 1 und 6 : 1, insbesondere zwischen 2 : 1 und 5 : 1, eine besonders vorteilhafte Wirkung erzielt wird. Ebenso sind Tensidmischungen bevorzugt, die als anionische Komponente eine Mischung aus Alkansulfonat und Fettalkoholethersulfat insbesondere in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 1 bis 4 : 1 enthalten.

Als anionische Tenside sind auch Seifen aus natürlichen oder synthetischen, vorzugsweise gesättigten Fettsäuren brauchbar. Geeignet sind insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z. B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren abgeleitete Seifengemische. Bevorzugt sind solche, die zu 50 bis 100 % aus gesättigten C_{12}-C_{18}-Fettsäureseifen und zu 0 bis 50 % aus Ölsäureseife zusammengesetzt

BNSDOCID: <WO__9115564A1_I_>

sind. Der Gehalt an Seife in den erfindungsgemäßen Mischungen liegt zwischen 0 und 15 Gew.-%. Bevorzugte Mischungen sind jedoch frei von Seife.

Als weitere anionische Bestandteile der erfindungsgemäßen Tensidmischungen kommen Disalze der in α-Stellung sulfonierten Fettsäuren, welche durch Umsetzung von gesättigten, vorwiegend auf natürlichen Rohstoffen basierenden Fettsäuren durch Umsetzung mit Schwefeltrioxid und anschließende Überführung in die Alkali-, Erdalkali- oder Ammonium- bzw. organischen Aminsalze erhalten werden. Disalze werden ebenfalls bei der Herstellung von α-Sulfofettsäureester-Monosalzen durch partielle Verseifung der Estergruppe erhalten. Das Disalz kann in solchen Gemischen mit α-Sulfofettsäureester-Monosalzen einen Anteil von 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% aufweisen. Die Verwendung von Disalzen in den erfindungsgemäßen Tensidmischungen ist jedoch nicht auf eine Kombination mit α-Sulfofettsäureester-Monosalzen beschränkt. Disalze können allein oder mit jedem anderen anionischen oder nichtionischen Tensid eingesetzt werden. Bevorzugte Disalze leiten sich von Fettsäuren bzw. Fettsäuregemischen insbesondere natürlichen Ursprungs ab, die eine C-Kettenlänge zwischen 8 und 18 und vorzugsweise zwischen 12 und 18 aufweisen.

Geeignete nichtionische Tenside sind beispielsweise übliche ethoxylierte Fettalkohole, insbesondere Anlagerungsprodukte von 2 bis 7 mol Ethylenoxid (EO) an lineare primäre Alkohole, wie z. B. an Kokos-, Talgfett- oder Oleylalkohol, oder an in 2-Stellung methylverzweigte primäre Alkohole (Oxoalkohole). Insbesondere werden C_{12}-C_{14}-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C_{13}-C_{15}-Alkohole mit 3, 5 oder 7 EO, C_{12}-C_{18}-Alkohole mit 3, 5 oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{12}-C_{14}-Alkohol mit 3 EO und C_{12}-C_{18}-Alkohole mit 5 EO eingesetzt.

Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind Fettalkyglykoside, insbesondere Fettalkylglucoside, der allgemeinen Formel $RO(G)_x$,

BNSDOCID: <WO__9115564A1_I_>

wobei R einen Fettalkylrest mit C_8- bis C_{22}-Atomen, vorzugsweise mit im wesentlichen C_{12}- bis C_{18}-Atomen, G eine übliche Glykoseeinheit und insbesondere eine Glucoseeinheit und x eine Zahl zwischen 1 und 10 darstellt. Als Fettalkylglucoside eignen sich insbesondere sowohl α- als auch ß-konfigurierte Glucoside, deren Fettalkylrest sich von Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- und Stearylalkohol sowie von technischen Fraktionen, die vorzugsweise gesättigte Alkohole enthalten, ableitet. Mit besonderer Bevorzugung werden Alkylglucoside eingesetzt, deren Alkylrest zu 50 bis 70 Gew.-% C_{12} und 18 bis 30 Gew.-% C_{14} enthält. Die Indexzahl x ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; sie gibt den Oligomerisierungsgrad, d. h. die Verteilung von Monoglucosiden und Oligoglucosiden an. Während x in einer gegebenen Verbindung immer eine ganze Zahl sein muß, und hier vor allem die Werte x gleich 1 bis 6 annehmen kann, ist der Wert x für ein spezielles Produkt eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise hat der mittlere Oligomerisierungsgrad x einen Wert von 1,1 bis 3,0 und insbesondere von deutlich kleiner als 1,5. Besonders bevorzugt ist ein Oligomerisierungsgrad zwischen 1,1 und 1,4.

Alkylglykoside bzw. Alkylglucoside der oben beschriebenen Art können bereits Polyglykosen bzw. Polyglucosen enthalten. Letztere werden bei der Herstellung von Alkylglykosiden in einer Nebenreaktion durch Kondensation der Glykosemoleküle untereinander gebildet. Diese Polyglykosen und insbesondere die Polyglucosen sind als Bestandteile des nichtionischen Tensids "Alkylglykosid/Alkylglucosid" anzusehen und zählen nicht zu den erfindungsgemäß einzusetzenden, zusätzlich zuzusetzenden Kohlenhydrat-Derivaten. Vielmehr wurde überraschenderweise gefunden, daß Mischungen, die als Aktivsubstanz Alkylglucoside und zusätzlich eingesetzte Polyglucose in einem Gewichtsverhältnis von 99 : 1 bis 50 : 50 beinhalten, hinsichtlich ihres Textilwaschvermögens und ihres Geschirrspülvermögens keine signifikante Leistungsminderung aufweisen und insbesondere Mischungen, die Alkylglucoside und zusätzlich

BNSDOCID: <WO__9115564A1_I_>

eingesetzte Polyglucose in einem Gewichtsverhältnis von 95 : 5 bis 85 : 15 beinhalten, sogar eine Leistungssteigerung gegenüber Mischungen aufweisen können, die nur Alkylglucoside als Aktivsubstanz beinhalten.

Bevorzugte Tensidmischungen enthalten anionische und nichtionische Tenside in einem Gewichtsverhältnis von 5 : 1 bis 1 : 3 und insbesondere von 2 : 1 bis 1 : 2.

In einer weiteren Ausführungsform enthalten bevorzugte erfindungsgemäße Wasch- und Reinigungsmittel anionische und/oder nichtionische Tenside, Polyglucosen mit einer durchschnittlichen relativen Molekülmasse zwischen 800 und 50 000 sowie weitere übliche Bestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln. Besonders bevorzugt sind Mittel, die die erfindungsgemäßen Tensidmischungen mit bis zu 50 Gew.-% und vorzugsweise 1 - 20 Gew.-% Polyglucose, bezogen auf die Summe aus Tensiden und Polyglucosen, enthalten. Vorteilhafterweise werden dabei Wasch- und Reinigungsmittel eingesetzt, die zwischen 5 und 40 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 25 Gew.-% der erfindungsgemäßen Mischungen enthalten. Mit besonderem Vorteil werden Wasch- und Reinigungsmittel eingesetzt, die Tensidmischungen mit einem Gehalt von 1 - 12 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus Tensiden und Polyglucosen, an Dextrinen und/oder Dextranen enthalten. Dabei weisen Wasch- und Reinigungsmittel, die die erfindungsgemäßen Tensidmischungen mit bis zu 50 Gew.-% an Polyglucosen, bezogen auf die Summe aus Tensiden und Polyglucosen, enthalten, keine signifikante Leistungsminderung auf. Im Gegenteil, sie können sogar in einigen Fällen eine höhere Leistung als solche Mittel erbringen, die in denselben Mengen Tensidmischungen beinhalten, die nur aus Tensiden bestehen und in denen die Tenside nicht teilweise durch Polyglucose ersetzt sind. Dies gilt insbesondere für Wasch- und Reinigunsmittel, die die erfindungsgemäßen Tensidmischungen mit 1 - 20 Gew.-% Polyglucose, bezogen auf die Summe aus Tensiden und Polyglucosen, enthalten.

BNSDOCID: <WO__9115564A1_I_>

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können in fester, flüssiger oder pastöser Form vorliegen.

Als weitere übliche Bestandteile können die Mittel sowohl anorganische als auch organische Gerüstsubstanzen, Polymere, als "Waschalkalien" bezeichnete Salze, Vergrauungsinhibitoren, Schauminhibitoren, Bleichmittel und Bleichaktivatoren sowie optische Aufheller, Enzyme, textilweichmachende Stoffe, Farb- und Duftstoffe, Neutralsalze, organische Lösungsmittel und Wasser enthalten.

Als organische und anorganische Gerüstsubstanzen eignen sich schwach sauer, neutral oder alkalisch reagierende Salze, insbesondere Alkalisalze, die Calciumionen auszufällen oder komplex zu binden vermögen. Geeignete und insbesondere ökologisch unbedenkliche Buildersubstanzen, wie feinkristalline, synthetische wasserhaltige Zeolithe vom Typ NaA, die ein Calciumbindevermögen im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g (gemäß den Angaben in DE 24 12 837) aufweisen, finden eine bevorzugte Verwendung. Ihre mittlere Teilchengröße liegt üblicherweise im Bereich von 1 bis 10 µm. Ihr Gehalt beträgt im allgemeinen 0 bis 40, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Substanz.

Als weitere Bestandteile, die insbesondere zusammen mit den Zeolithen eingesetzt werden, kommen (co-)polymere Polycarboxylate in Betracht, wie Polyacrylate, Polymethacrylate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure, vorzugsweise solche aus 50 % bis 10 % Maleinsäure. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1 000 und 100 000, das der Copolymeren zwischen 2 000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50 000 bis 100 000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylether, in denen der

BNSDOCID: <WO__9115564A1_I_>

Anteil der Säure mindestens 50 % beträgt. Brauchbar sind ferner Polyacetalcarbonsäuren, wie sie beispielsweise in den US-Patentschriften 4 144 226 und 4 146 495 beschrieben sind sowie polymere Säuren, die durch Polymerisation von Acrolein und anschließene Disproportionierung mittels Alkalien erhalten werden und aus Acrylsäureeinheiten und Vinylalkoholeinheiten bzw. Acroleineinheiten aufgebaut sind.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, und Nitrilotriacetat (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist.

In Fällen, in denen ein Phosphat-Gehalt toleriert wird, können auch Phosphate mitverwendet werden, insbesondere Pentanatriumtriphosphat, gegebenenfalls auch Pyrophosphate, die aufgrund ihrer Löslichkeitseigenschaften in Flüssigwaschmitteln eingesetzt werden können, sowie Orthophosphate, die in erster Linie als Fällungsmittel für Kalksalze wirken. Der Gehalt an Phosphaten, bezogen auf Pentanatriumtriphosphat, liegt unter 30 Gew.-%. Es werden jedoch bevorzugt Mittel ohne Phophatgehalt eingesetzt.

Geeignete organische, nicht komplexbildende Salze sind die - auch als "Waschalkalien" bezeichneten - Bicarbonate, Carbonate, Borate oder Silikate der Alkalien; von den Alkalisilikaten sind vor allem die Natriumsilikate mit einem Verhältnis Na_2O : SiO_2 wie 1 : 1 bis 1 : 3,5 brauchbar.

Als Vergrauungsinhibitoren werden bevorzugt Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und deren Mischungen eingesetzt. Doch sind auch andere Vergrauungsinhibitoren wie Polyvinylpyrrolidon brauchbar.

BNSDOCID: <WO___9115564A1_I_>

Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure, Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure. Auch von C_{12}-C_{20}-Alkylaminen und C_2-C_6-Dicarbonsäuren abgeleitete Bisacylamide sind brauchbar. Mit Vorteil werden auch Gemische verschiedener Schauminhibitoren verwendet, z. B. solche aus Silikonen und Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat ($NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3\ H_2O$) und das Natriumperborat-monohydrat ($NaBO_2 \cdot H_2O_2$) besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxycarbonat ($Na_2CO_3 \cdot 1{,}5\ H_2O_2$), Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persaure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxaphthalate oder Diperdodecandisäure.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60 °C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Präparate eingearbeitet werden. Beispiele hierfür sind mit H_2O_2 organische Persäuren bildende N-Acyl- bzw. O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine, wie N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin, ferner Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen, wie Glucosepentaacetat.

Die Waschmittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind z. B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholinogruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ des substituierten 4,4'-Distyryl-di-

BNSDOCID: <WO__9115564A1_I_>

phenyls anwesend sein; z. B. die Verbindung 4,4-Bis-(4-chlor-3-sulfostyryl)-diphenyl. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen und Amylasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie Bacillus subtilis, Bacillus licheniformis und Streptomyces griseus gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder an Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen.

Als Stabilisatoren insbesondere für Perverbindungen und Enzyme kommen die Salze von Polyphosphonsäuren, wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) und Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure (DTPMP) in Betracht.

Als wasserlösliche organische Lösungsmittel eignen sich vor allem die niederen Alkohole, Etheralkohole und Glykole mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropylalkohol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Methylglykol, Ethylglykol und Butylglykol.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten Wasch- und Reinigungsmittel 8 - 25 Gew.-% an Tensidmischungen mit einem Gehalt von 1 - 20 Gew.-% und insbesondere 1 - 12 Gew.-% Polyglucose, bezogen auf die Summe aus Polyglucosen und Tensiden, 10 - 30 Gew.-% an Buildersubstanzen, 10 - 25 Gew.-% an Bleichmitteln, 0 - 5 Gew.-% an Polymeren und 2 - 15 Gew.-% an Alkalisilikaten und/oder Alkalicarbonaten.

Ebenso sind Wasch- und Reinigungsmittel obiger Zusammensetzung bevorzugt, in denen die Tensidmischungen Alkylbenzolsulfonat

BNSDOCID: <WO__9115564A1_I_>

und/oder Fettalkoholethersulfat als anionischen Tensidbestandteil enthalten.

Weiterhin sind Wasch- und Reinigungsmittel der obigen Zusammensetzung bevorzugt, die 1 bis 15 Gew.-% Alkylglucoside enthalten.

Besonders bevorzugt sind manuelle Geschirrspülmittel, die 5 - 30 Gew.-% anionische Tenside, wie Alkylbenzolsulfonat, Fettalkoholethersulfat, sekundäres Alkansulfonat, α-Sulfofettsäure-disalz oder Mischungen aus diesen, und 1 - 5 Gew.-% Polyglucose, wie Dextrane und/oder Dextrine, enthalten.

Gleichermaßen bevorzugt sind manuelle Geschirrspülmittel, die 5 - 20 Gew.-% anionische Tenside aus der oben angegebenen Gruppe, 1 - 15 Gew.-% nichtionische Tenside, vorzugsweise Alkylglucoside, und 1 - 5 Gew.-% Dextrane und/oder Dextrine enthalten.

Sowohl die erfindungsgemäßen Tensidmischungen als auch die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel können in an sich üblicher Weise, beispielsweise durch Mischen, Granulieren und/oder durch Sprühtrocknung hergestellt werden. Im Fall der Wasch- und Reinigungsmittel können dabei separat hergestellte Tensidmischungen verwendet werden. Ebenso ist es möglich, die tensidischen Bestandteile und die Polyglucose einzeln in an sich üblicher Weise und beliebiger Reihenfolge in die Mittel einzuarbeiten.

BNSDOCID: <WO__9115564A1_I_>

Beispiele

Beispiel 1:

Zur Bestimmung des Tellerspülvermögens wurde als Reinigungsmittel die betreffende binäre oder ternäre Tensidmischung in einer Konzentration von 0,15 g der Mischung in 1 Liter des 45° C warmen Wassers gelöst. Es wurden Reinigungsflotten mit den verschiedenen Wasserhärten 16°d, 3°d und 0°d hergestellt. Als Standardverschmutzung wurde Rindertalg (ca. 1,7 g pro Teller) verwendet (siehe H.-J. Lehmann, "Fette, Seifen, Anstrichmittel 74, Seiten 163 bis 165, 1972). Ein Unterschied im Spülvermögen von 2 Tellern und mehr ist als signifikant anzusehen.

Als Tenside und Polyglucosen wurden folgende Substanzen eingesetzt:

C_{12}-C_{14}-APG: Alkylglucosid des C_{12}-C_{14}-Fettalkoholgemisches, hergestellt nach der Methode der Umacetalisierung mit Butanol

Produktzusammensetzung (GC-Analyse)	
Monoglucosid	63 %
Diglucosid	15 %
Triglucosid	6 %
Tetra-Hexa-Glucosid	ca. 3 %
Butylglucosid	4 %
C_{12}-C_{14}-Fettalkohol	3 %
Polyglucose	6 %

ABS: Dodecylbenzolsulfonat, Na-Salz

FAES: C_{12}-C_{14}-Fettalkylsulfat · 2 EO, Na-Salz
(EO bedeutet Ethylenoxid)

Disalz: α-Sulfo-$C_{16/18}$-Fettsäure, Na-Disalz

BNSDOCID: <WO___9115564A1_I_>

SAS: Hostapur SAS 30 (Verkaufsprodukt der Hoechst AG), sekundäres Alkansulfonat

Dextran 17 200: Polyglucose, M_r (relative Molekülmasse) 17 200

Dextran 9 000: Polyglucose, M_r 9 000

Dextrin Typ I: Polyglucose, M_r 23 800 (Verkaufsprodukt der Firma Sigma)

Dextrin Typ IV: Polyglucose, M_r 13 750 (Verkaufsprodukt der Firma Sigma)

Tabelle 1

Polyglucose		C_{12}-C_{14}-APG : Polyglucose 100 : 0	90 : 10
Dextran 17 200	16° d	16	15
	3° d	21	20
Dextran 9 000	0° d	29	33
Dextrin Typ I	16° d	9	9
	3° d	17	19
Dextrin Typ IV	16° d	9	10
	3° d	17	20

BNSDOCID: <WO___9115564A1_I_>

Tabelle 2

Polyglucose		ABS : Polyglucose 100 : 0	90 : 10	50 : 50
Dextran 17 200	16° d	9	10	7
	3° d	9	13	8
Dextrin Typ I	16° d	11	9	-
	3° d	13	14	-
Dextrin Typ IV	16° d	11	9	-
	3° d	13	15	-

Tabelle 3

Polyglucose		FAES : Polyglucose 100 : 0	90 : 10	50 : 50
Dextran 17 200	16° d	10	13	10
	3° d	10	20	13
Dextrin Typ I	16° d	11	12	-
	3° d	12	14	-
Dextrin Typ IV	16° d	11	13	-
	3° d	12	14	-

BNSDOCID: <WO___9115564A1_I_>

Tabelle 4

Polyglucose	(ABS : FAES 4 : 1) : Polyglucose		
	100 : 0	90 : 10	70 : 30
Dextran 16° d	18	19	18
17 200 3° d	18	21	19

Tabelle 5

Polyglucose	(SAS : FAES 4 : 1) : Polyglucose	
	100 : 0	90 : 10
Dextran 16° d	18	19
17 200 3°	15	18

Tabelle 6

Polyglucose	(FAES : C_{12}-C_{14}-APG 1 : 1) : Polyglucose	
	100 : 0	90 : 10
Dextran 16° d	17	18
17 200 3° d	21	20

Tabelle 7

Polyglucose	(Disalz : C_{12}-C_{14}-APG 4:5) : Polyglucose	
	100 : 0	90 : 10
Dextran 16° d	8	11
17 200 3° d	10	13

BNSDOCID: <WO___9115564A1_I_>

Beispiel 2

Waschmittel folgender Zusammensetzung wurden in einem Launderometer getestet:

Tensidmischung	9 Gew.-%
Zeolith NaA	24 Gew.-%
Natriumperborat-tetrahydrat	18 Gew.-%
Natriumcarbonat	10 Gew.-%
Wasserglas (Na_2O : SiO_2 = 1 : 3,3)	3 Gew.-%
Natriumsulfat	30 Gew.-%
Wasser, optischer Aufheller, Farbstoff, Enzym, Parfüm	Rest

Waschbedingungen:

Atlas-Launderometer	
Waschtemperatur	60° C
Wasserhärte	16° d (160 mg CaO pro Liter)
Waschpulver	10 g/l
Flottenverhältnis	1 : 30
Stahlkugeln	10
3-fach Bestimmung	
Anschmutzungen	SH-PBV (Staub-Hautfett auf Polyester/Baumwolle veredelt)
	LS-PBV (Lippenstift auf Polyester/Baumwolle veredelt

Die optische Auswertung der Waschergebnisse erfolgte mit einem Zeiß-Reflektometer bei 465 nm (Ausblendung des Aufheller-Effektes). Dabei können Remissionsunterschiede von 2 % und mehr direkt vom Verbraucher nachvollzogen werden.

BNSDOCID: <WO__9115564A1_I_>

Tabelle 8

eingesetzte Polyglucose : Dextran 17 200

Tensidmischung ABS : Polyglucose	% Remission an Anschmutzung SH-PBV	LS-PBV
100 : 0	63,6	72,0
90 : 10	63,1	72,6
80 : 20	64,0	72,2
70 : 30	63,3	72,4
50 : 50	63,1	71,6

Tabelle 9

eingesetzte Polyglucose: Dextran 17 200

Tensidmischung C_{12}-C_{14}-APG : Polyglucose	% Remission an Anschmutzung SH-PBV	LS-PBV
100 : 0	65,5	75,6
90 : 10	65,8	75,4
80 : 20	65,4	75,6
70 : 30	64,3	75,7
50 : 50	65,1	75,6

BNSDOCID: <WO___9115564A1_I_>

Tabelle 10

Tensidmischung ABS : Polyglucose	% Remission an Anschmutzung SH-PBV für Dextrin Typ I	Typ IV
100 : 0	61,8	61,6
90 : 10	62,4	62,9
70 : 30	63,5	63,3
50 : 50	63,9	63,3

Tabelle 11

Tensidmischung C_{12}-C_{14}-APG : Polyglucose	% Remission an Anschmutzung SH-PBV für Dextrin Typ I	Typ IV
100 : 0	65,2	65,4
90 : 10	65,8	65,7
70 : 30	65,7	66,3
50 : 50	64,9	67,3

BNSDOCID: <WO___9115564A1_I_>

Patentansprüche

1. Tensidmischung, enthaltend ein oder mehrere Tenside aus der Gruppe der anionischen und nichtionischen Tenside sowie Polyglucose mit einer durchschnittlichen relativen Molekülmasse zwischen 500 und 70 000.

2. Tensidmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-% Polyglucose, bezogen auf die Summe aus Tensiden und Polyglucose, enthält, wobei die eingesetzte Polyglucose eine relative Molekülmasse zwischen 1 000 und 45 000 aufweist.

3. Tensidmischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als anionische Komponente eine Mischung aus Alkylbenzolsulfonat und Fettalkoholethersulfat in einem Gewichtsverhältnis zwischen 1 : 1 und 6 : 1 enthält.

4. Tensidmischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als anionische Komponente eine Mischung aus Alkansulfonat und Fettalkoholethersulfat in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 1 bis 4 : 1 enthält.

5. Tensidmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als nichtionische Tenside Fettalkylglucoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$ enthält, wobei R einen Fettalkylrest mit C_8- bis C_{22}-Atomen, vorzugsweise mit im wesentlichen C_{12}-bis C_{18}-Atomen, G eine Glucoseinheit und x eine Zahl zwischen 1 und 10 darstellt.

6. Tensidmischung gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie Alkylglucosid und zusätzlich eingesetzte Polyglucose in einem Gewichtsverhältnis von 95 : 5 bis 85 : 15 enthält.

BNSDOCID: <WO__9115564A1_I_>

7. Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend eine Tensidmischung aus einem oder mehreren Tensiden aus der Gruppe der anionischen und nichtionischen Tenside und Polyglucose mit einer durchschnittlichen relativen Molekülmasse zwischen 500 und 70 000.

8. Mittel gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es zwischen 5 und 40 Gew.-% einer Tensidmischung mit 1 bis 20 Gew.-% Polyglucose, bezogen auf die Summe aus Tensiden und Polyglucose, enthält.

9. Verfahren zur Herstellung von Tensidmischungen, enthaltend ein oder mehrere Tenside aus der Gruppe der anionischen und nichtionischen Tenside sowie Polyglucose mit einer durchschnittlichen relativen Molekülmasse zwischen 500 und 70 000, dadurch gekennzeichnet, daß sie in an sich üblicher Weise hergestellt werden.

10. Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln, enthaltend eine Tensidmischung aus einem oder mehreren Tensiden aus der Gruppe der anionischen und nichtionischen Tenside und Polyglucose mit einer durchschnittlichen relativen Molekülmasse zwischen 500 und 70 000, dadurch gekennzeichnet, daß sie in an sich üblicher Weise hergestellt werden.

BNSDOCID: <WO__9115564A1_I_>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP91/00628

I. CLASSIFICATI N F SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) [6]

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int.Cl[5]: C11D 3/22

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched [7]

Classification System	Classification Symbols
Int.Cl[5]	C11D

Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched [8]

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT [9]

Category *	Citation of Document, [11] with indication, where appropriate, of the relevant passages [12]	Relevant to Claim No. [13]
X	US, A, 3592774 (T. ALTENSCHÖPFER) 13 July 1971 (13.07.91), see claims 7,8,10; column 2, lines 35,36.	1,2,9
Y		4-6

Y	AT, B, 374493 (COLGATE-PALMOLIVE COMP.) 25 April 1984 (25.04.84), see claim 1; examples 1,2,4.	4

Y	EP, A1, 0300070 (FABRIK CHEMISCHER PRÄPARATE VON DR. RICHARD STHAMER) 25 January 1989 (25.01.89), see claims 1-3 (cited in the description)	5,6

X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, unexamined applications, Section C, volume 3, No. 142, 24 November 1979, The Patent Office Japanese Government, see page 162 C 65, JP, A, 54-123 108 (KAWAKEN FINE CHEMICAL K.K.) 25 September 1979.	1,2,7, 9,10
Y		5,6,8
	--- ./.	

* Special categories of cited documents: [10]

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report
14 June 1991 (14.06.91)	11 July 1991 (11.07.91)
International Searching Authority	**Signature of Authorized Officer**
European Patent Office	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 1985)

BNSDOCID: <WO___9115564A1_1_>

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)

Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
P,Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, unexamined applications, C Field, volume 14, No. 334, 18 July 1990, The Patent Office Japanese Government, see page 135 C 742, JP, A, 2-123 193 (KAO CORP.), 10 May 1990.	5,6,8
X	US, A, 3803285 (E.R. JENSEN) 9 April 1974 (09.04.74), see examples 12-15,22,23,26,27.	1,2,7 9,10
Y		3,5
Y	US, A, 4692275 (I.I. SECEMSKI et al.) 8 September 1987 (08.09.87), see claim 1.	3
Y	US, A, 4536317 (R.A. LLENADO et al.) 20 August 1985 (20.08.85), see claim 1, example 1.	3,5
X	Soviet Inventions Illustrated, Section Ch, week 8731, 16 September 1987, Derwent Publications Ltd., London, D 25, SU, A, 1273390 (ZHUZHNEVA) 30 November 1986.	1,2 7-10
X	Soviet Inventions Illustrated, Section Ch, week B 48, 16 January 1980, Derwent Publications Ltd., London, D 25, SU, A, 651020 (CHEM IND RES PLAN) 5 March 1979.	1,2 7-10

BNSDOCID: <WO__9115564A1_I_>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 91/00628

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)[6]

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int.Cl.[5] C 11 D 3/22

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff[7]

Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole
Int.Cl.[5]	C 11 D

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen[8]

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN[9]

Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung[11], soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile[12]	Betr. Anspruch Nr.[13]
X	US, A, 3 592 774 (T. ALTENSCHÖPFER) 13 Juli 1971 (13.07.91), siehe Ansprüche 7,8,10; Spalte 2, Zeilen 35,36.	1,2,9
Y	--	4-6
Y	AT, B, 374 493 (COLGATE-PALMOLIVE COMP.) 25 April 1984 (25.04.84), siehe Anspruch 1; Beispiele 1, 2,4.	4
	--	
Y	EP, A1, 0 300 070 (FABRIK CHEMISCHER PRÄPARATE VON DR. RICHARD STHAMER) 25 Januar 1989 (25.01.89), siehe Ansprüche 1-3 (in der Beschreibung genannt).	5,6

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen[10]:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
14 Juni 1991	11. 07. 91
Internationale Recherchenbehörde	**Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten**
Europäisches Patentamt	M. PEIS M. Peis

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Januar 1985)

BNSDOCID: <WO___9115564A1_I_>

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, unexamined applications, Section C, Band 3, Nr. 142, 24. November 1979, The Patent Office Japanese Government, siehe Seite 162 C 65, JP, A, 54-123 108 (KAWAKEN FINE CHEMICAL K.K.) 25. September 1979.	1,2,7, 9,10
Y		5,6,8
P,Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, unexamined applications, C Field, Band 14, Nr. 334, 18. Juli 1990, The Patent Office Japanese Government, siehe Seite 135 C 742, JP, A, 2-123 193 (KAO CORP.), 10. Mai 1990.	5,6,8
X	US, A, 3 803 285 (E.R. JENSEN) 09 April 1974 (09.04.74), siehe Beispiele 12-15,22,23,26,27.	1,2,7, 9,10
Y		3,5
Y	US, A, 4 692 275 (I.I. SECEMSKI et al.) 08 September 1987 (08.09.87), siehe Anspruch 1.	3
Y	US, A, 4 536 317 (R.A. LLENADO et al.) 20 August 1985 (20.08.85), siehe Anspruch 1, Beispiel 1.	3,5
X	Soviet Inventions Illustrated, Section Ch, Woche 8731, 16. September 1987, Derwent Publications Ltd., London, D 25, SU, A, 1 273 390 (ZHUZHNEVA) 30. November 1986.	1,2, 7-10
X	Soviet Inventions Illustrated, Section Ch, Woche B 48, 16. Januar 1980, Derwent Publications Ltd., London, D 25, SU, A, 651 020 (CHEM IND RES PLAN) 05. März 1979.	1,2, 7-10

BNSDOCID: <WO__9115564A1_I_>

ANHANG
zum internationalen Recherchenbericht über die internationale Patentanmeldung Nr.

ANNEX
to the International Search Report to the International Patent Application No.

ANNEXE
au rapport de recherche international relatif á la demande de brevet international n°

PCT/EP91/00628 SAE 46180

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der in obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Office is in no way liable for these particulars which are given merely for the purpose of information.

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents de brevets cités dans le rapport de recherche international visée ci-dessus. Les renseignements fournis sont donnés á titre indicatif et n'engagent pas la responsibilité de l'Office.

In Recherchenbericht angeführtes Patentdokument Patent document cited in search report Document de brevet cité dans le rapport de recherche	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication	Mitglied(er) der Patentfamilie Patent family member(s) Membre(s) de la famille de brevets	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication
US-A - 3592774	13-07-71	Keine - None - Rien	
AT-B - 374493	25-04-84	FR-A6- 2112766	23-06-72
		AT-A - 1902/71	15-01-75
		BE-A1- 763311	16-07-71
		CA-A1- 955143	24-09-74
		CH-A - 551485	15-07-74
		DE-A - 2110030	23-09-71
		DE-C2- 2110030	16-12-82
		DK-B - 140673	22-10-79
		DK-C - 140673	17-03-80
		FI-B - 53134	31-10-77
		FI-C - 53134	10-02-78
		GB-A - 1339069	28-11-73
		IE-B - 35679	28-04-76
		JP-B4-54007804	10-04-79
		NL-A - 7103150	13-09-71
		NL-B - 171468	01-11-82
		NO-B - 137209	10-10-77
		NO-C - 137209	18-01-78
		PH-A - 10228	04-10-76
		SE-B - 399279	06-02-78
		US-A - 3755206	28-08-73
		FR-A5- 2082249	10-12-71
		ZA-A - 7100933	27-09-72
		ZM-A - 24/71	21-11-72
EP-A1- 300070	25-01-89	Keine - None - Rien	
US-A - 3803285	09-04-74	Keine - None - Rien	
US-A - 4692275	08-09-87	JP-A2-62273295	27-11-87
US-A - 4536317	20-08-85	AT-E - 25103	15-02-87
		CA-A1- 1190450	16-07-85
		DE-C0- 3275200	26-02-87
		EP-A2- 70077	19-01-83
		EP-A3- 70077	09-01-85
		EP-B1- 70077	21-01-87
		JP-A2-58187500	01-11-83
		JP-B4- 3007719	04-02-91
		AT-E - 25102	15-02-87
		AT-E - 25104	15-02-87
		AT-E - 35147	15-07-88
		AU-A1-85914/82	19-01-84
		AU-B2- 556758	20-11-86
		BR-A - 8204070	05-07-83
		CA-A1- 1180973	15-01-85
		DE-C0- 3275199	26-02-87
		DE-C0- 3275201	26-02-87
		DE-C0- 3278670	21-07-88
		EP-A2- 70074	19-01-83
		EP-A2- 70075	19-01-83
		EP-A2- 70076	19-01-83
		EP-A3- 70075	09-01-85
		EP-A3- 70076	09-01-85
		EP-A3- 70074	16-01-85
		EP-B1- 70075	21-01-87

BNSDOCID: <WO__9115564A1_I_>

EP-B1- 70076	21-01-87
EP-B1- 70074	5-06-88
FI-AO- 822487	.3-07-82
FI-A - 822487	14-01-83
FI-B - 71947	28-11-86
FI-C - 71947	09-03-87
IE-B - 54302	16-08-89
JP-A2-58104625	22-06-83
JP-B4- 3007718	04-02-91
PH-A - 18931	11-11-85
US-A - 4565647	21-01-86
US-A - 4663069	05-05-87
CA-A1- 1180974	15-01-85
JP-A2-58186428	31-10-83
JP-B4- 3011810	18-02-91
US-A - 4536318	20-08-85
CA-A1- 1209010	05-08-86
JP-A2-58186429	31-10-83
JP-B4- 3011811	18-02-91
US-A - 4599188	08-07-86

BNSDOCID: <WO___9115564A1_I_>